

# Der Druckeffekt bei pericyclischen Umlagerungen: Cope-Umlagerung, Elektrocyclisierung und intramolekulare Diels-Alder-Reaktion \*\*

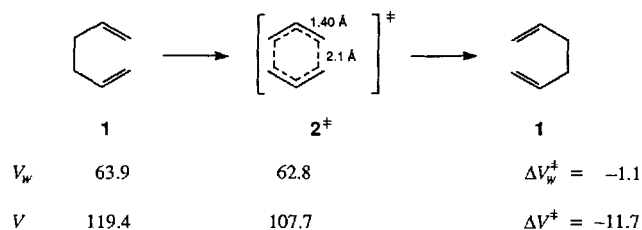
Matthias K. Diedrich, Dirk Hochstrate, Frank-Gerrit Klärner \* und Bernd Zimny

Viele Diels-Alder-Reaktionen laufen unter hohem Druck erheblich schneller ab, wobei diese Beschleunigung oftmals auch für Synthesezwecke genutzt wird. Die aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmbaren Aktivierungsvolumina sind in der Regel sehr klein ( $\Delta V^\ddagger$  im Bereich von  $-25$  bis  $-45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), manchmal sogar kleiner (d. h. im Betrag größer) als die Reaktionsvolumina ( $\Delta V_R$  im Bereich von  $-30$  bis  $-40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\Delta V^\ddagger/\Delta V_R \geq 1$ )<sup>[1]</sup>. Demnach sind die Übergangszustände<sup>[2]</sup> in ihrem Volumen produktähnlich und in manchen Fällen sogar kleiner als die der Produkte. Konkurrierende einstufige, pericyclische sowie mehrstufige, über Diradikal-Zwischenstufen verlaufende Cycloadditionen zeigen eine relativ große Differenz in ihren Aktivierungsvolumina ( $\Delta\Delta V^\ddagger \approx 10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), die sich bei hohem Druck in einer Selektivitätssteigerung zugunsten der pericyclischen Reaktionen auswirkt<sup>[3]</sup>. Beispiele hierfür sind die Dimerisierungen von Chloropren<sup>[4]</sup>, 1,3-Cyclohexadien<sup>[5]</sup> und 1,3-Butadien<sup>[3b, 6]</sup>. Die Bevorzugung der pericyclischen Reaktionen unter hohem Druck ist damit zu erklären, daß cyclische Übergangszustände – analog den Grundzuständen – größere Packungskoeffizienten  $\eta$  aufweisen als die Übergangszustände der entsprechenden mehrstufigen Reaktionen. Dabei sind die Packungskoeffizienten von Übergangszuständen und die von Grundzuständen definiert als das Verhältnis von van-der-Waals-Volumen<sup>[7]</sup> zu partiellem Molvolumen ( $\eta^\ddagger = V_w^\ddagger/V^\ddagger$ ).

Bei den im Titel genannten intramolekularen Reorganisationsprozessen treten in den pericyclischen Übergangszuständen neue Wechselwirkungen auf. Die hier berichtete Untersuchung der Druckabhängigkeit dieser Reaktionen läßt eine einfache Gesetzmäßigkeit zwischen der Zahl der neuen Wechselwirkungen im Übergangszustand und der Größe des Aktivierungsvolumens erkennen.

Aufgrund stereochemischer und kinetischer Untersuchungen werden heute die meisten Cope-Umlagerungen von 1,5-Hexadienderivaten als pericyclische Prozesse betrachtet<sup>[8]</sup>. Die für das Stammsystem – 1,5-Hexadien **1** und den pericyclischen Übergangszustand **2<sup>‡</sup>**<sup>[9]</sup> – berechneten van-der-Waals-Volumina  $V_w$  (Schema 1) sind ähnlich groß. Dies ist verständlich, denn im symmetrischen Übergangszustand **2<sup>‡</sup>** sind Bindungsbruch und Bindungsbildung im gleichen Ausmaß fortgeschritten, so daß sich die beiden Prozesse in ihrer Wirkung auf das van-der-

Waals-Volumen gerade kompensieren und daher kein nennenswerter Druckeffekt auf die Cope-Umlagerung zu erwarten ist.



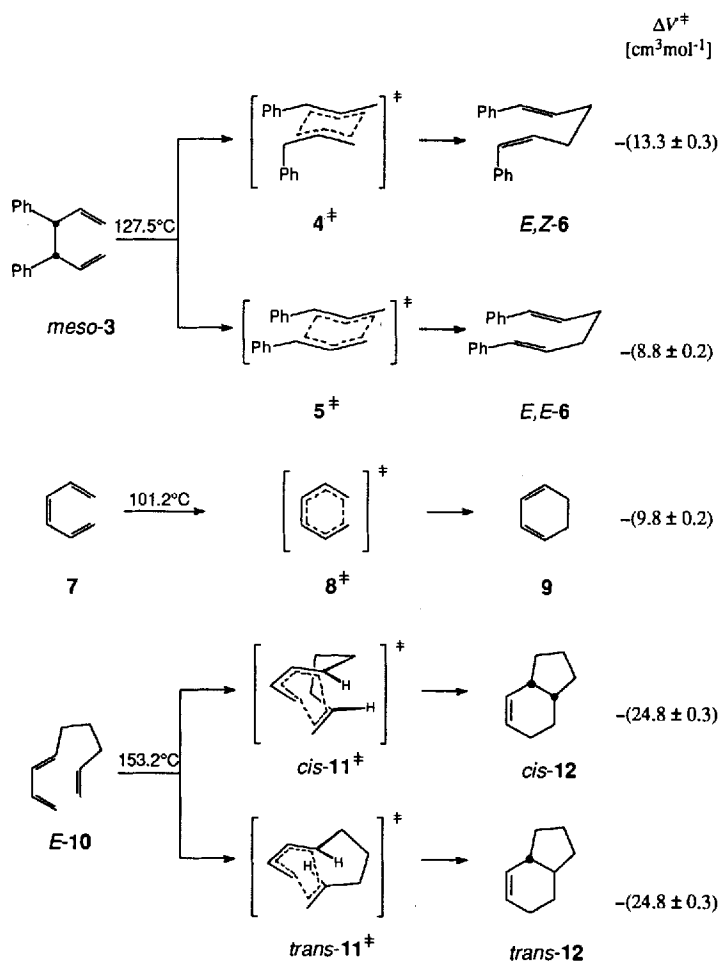
Schema 1. Alle Volumina sind in  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  angegeben. Die für die Berechnung des van-der-Waals-Volumens von **2<sup>‡</sup>** erforderlichen Strukturparameter wurden ab-initio-Rechnungen<sup>[9]</sup> entnommen. Das partielle Molvolumen von **2<sup>‡</sup>** wurde mit der Gleichung  $V(2^\ddagger) = V_w(2^\ddagger)/\eta(\text{Cyclohexen})$  berechnet.

Nimmt man allerdings in Analogie zu den erwähnten ein- und mehrstufigen Cycloadditionsreaktionen an, daß auch hier der Übergangszustand infolge seiner cyclischen Geometrie einen größeren Packungskoeffizienten aufweist als der acyclische Grundzustand, dann sollte das Aktivierungsvolumen negativ sein und die Cope-Umlagerung durch Druck beschleunigt werden. Das Aktivierungsvolumen läßt sich zu  $\Delta V \approx -12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  abschätzen, wenn man den Packungskoeffizienten des Übergangszustandes durch den von Cyclohexen ( $\eta = 0.5829$ )<sup>[3, 7]</sup> ersetzt (Schema 1). Tatsächlich findet man für die Cope-Umlagerungen von 4-Cyan-4-ethoxycarbonyl-5-ethyl-1,5-heptadien<sup>[10]</sup> und 3-Hydroxy-3,5-dimethyl-1,5-hexadien<sup>[11]</sup> negative Aktivierungsvolumina mit dem erwarteten Betrag. Allerdings handelt es sich hier um recht polare Verbindungen, so daß die negativen Aktivierungsvolumina außer auf die genannte Wechselwirkung im Übergangszustand auch auf andere Ursachen, z. B. Elektrostriktionseffekte, zurückzuführen sein könnten.

Wir untersuchten daher die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Cope-Umlagerung eines reinen Kohlenwasserstoffs, und zwar von *meso*-3,4-Diphenyl-1,5-hexadien *meso*-**3**<sup>[12]</sup>, das bei 1 bar und 127.5 °C zu (*E,Z*)- und (*E,E*)-1,6-Diphenyl-1,5-hexadien (*E,Z*)-**6** und (*E,E*)-**6** im Verhältnis 60.5:39.5 reagiert. Bei Druckerhöhung beobachtet man für beide Reaktionswege eine Beschleunigung sowie eine Selektivitätssteigerung zugunsten von (*E,Z*)-**6** (127.5 °C, 4.3 kbar: (*E,Z*)-**6**: (*E,E*)-**6** = 73:27). Aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 1)<sup>[13]</sup> resultieren die in Schema 2 angegebenen, negativen Aktivierungsvolumina, die in der für die Bildung eines zusätzlichen Ringes im Übergangszustand erwarteten Größenordnung liegen. Eine Dissoziation von *meso*-**3** in zwei 1-Phenylallylradikale (mit anschließender Rekombination zu (*E,Z*)-**6** und/oder (*E,E*)-**6**) ist demnach auszuschließen, da man in diesem Fall positive Aktivierungsvolumina und damit eine druckinduzierte Reaktionsverzögerung erwarten würde. Dagegen ermöglicht der Druckeffekt selbst keine Unterscheidung zwischen einem pericyclischen und einem diradikalischen Verlauf. Bei der potentiellen Reaktion von *meso*-**3** zu einem intermediären 2,3-

[\*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. M. K. Diedrich, Dr. D. Hochstrate, Dipl.-Chem. B. Zimny  
Institut für Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5, D-45117 Essen  
Telefax: Int. + 201/183-3082

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 2. Cope-Umlagerung von *meso*-3, Elektrocyclisierung von 7 und intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von (*E*)-10 sowie die Aktivierungsvolumina der jeweiligen Umlagerung.

Diphenylcyclohexa-1,4-diyl-Radikal entsteht im Übergangszustand ebenso wie bei der entsprechenden pericyclischen Reaktion ein zusätzlicher Ring, so daß beide Prozesse negative Aktivierungsvolumina von ähnlicher Größe haben sollten<sup>[14]</sup>. Thermochemische Abschätzungen<sup>[15]</sup> legen jedoch für die konkurrierenden Reaktionswege von *meso*-3 zu (*E,Z*)-6 und (*E,E*)-6 pericyclische Prozesse nahe. Als eine mögliche Erklärung für den Unterschied von  $\Delta\Delta V^\ddagger = -4.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  in den Aktivierungsvolumina der konkurrierenden Reaktionen bietet sich die ebenfalls zu einer Volumenverminderung führende höhere sterische Hinderung<sup>[16]</sup> im Sessel-Übergangszustand  $4^\ddagger$  im Vergleich zum bootartigen Übergangszustand  $5^\ddagger$  an, die durch die axiale Position der einen Phenylgruppe in  $4^\ddagger$  verursacht wird. Mit dem vorgestellten Konzept ist es nun auch verständlich, warum die mit druck- und temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie untersuchte entartete Cope-Umlagerung im Bullvalen keinen nennenswerten Druckeffekt zeigt, und das Aktivierungsvolumen hier nahezu Null ist ( $19.8^\circ\text{C}$ :  $\Delta V^\ddagger = -0.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )<sup>[16]</sup>. Infolge der sterischen Fixierung des Bullvalengerüsts treten im Übergangszustand keine neuen Wechselwirkungen im hier diskutierten Sinne auf.

Im Übergangszustand der Elektrocyclisierung von (*Z*)-1,3,5-Hexatrien 7 zu 1,3-Cyclohexadien 9<sup>[17]</sup> wird, analog zu der diskutierten Cope-Umlagerung von *meso*-3, eine neue Wechselwirkung ausgebildet. Die Reaktion von 7 zu 9 wird durch Druckerhöhung beschleunigt. Das aus der Druckabhängigkeit

der Geschwindigkeitskonstanten<sup>[13]</sup> bei  $101.2^\circ\text{C}$  (Tabelle 1) ermittelte Aktivierungsvolumen beträgt  $\Delta V^\ddagger = -9.8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  und entspricht damit dem der Cope-Umlagerung in acyclischen Hexadienderivaten.

Tabelle 1. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der untersuchten pericyclischen Reaktionen.

$p$ [bar]	1	230	510	810	990	1540	2750	4340	5850
$k(\text{meso-3} \rightarrow (E,Z)\text{-6})$ [a]	1.24	1.21	1.37	1.53	1.62	1.84	2.36	3.03	3.71
$k(\text{meso-3} \rightarrow (E,E)\text{-6})$ [a]	0.812	0.693	0.762	0.828	0.879	0.989	1.08	1.11	1.17
$p$ [bar]	1	500	1000	1500	2000	3000	4000	5000	6000
$k(7 \rightarrow 9)$ [b]	0.813	0.946	1.14	1.26	1.45	1.94	2.50	3.17	3.87
$p$ [bar]	1	210	400	800	1100	1600	3100	4600	
$k(E\text{-}10 \rightarrow cis\text{-}12)$ [c]	0.290	0.757	0.893	1.15	1.36	1.81	3.68	6.13	
$k(E\text{-}10 \rightarrow trans\text{-}12)$ [c]	0.0951	0.253	0.314	0.388	0.449	0.601	1.28	2.06	

[a]  $[10^{-5} \text{ s}^{-1}]$  bei  $127.5^\circ\text{C}$  in *n*-Hexan. [b]  $[10^{-5} \text{ s}^{-1}]$  bei  $101.2^\circ\text{C}$  in Toluol. [c]  $[10^{-5} \text{ s}^{-1}]$  bei  $153.2^\circ\text{C}$  in *n*-Hexan.

Bei der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion entstehen aus einem acyclischen Edukt bicyclische Produkte. In der Literatur<sup>[18]</sup> finden sich bereits Beispiele für eine relativ starke, auch für präparative Zwecke nutzbare Beschleunigung solcher Reaktionen durch Druck. Diese acyclischen Verbindungen sind ausnahmslos mit polaren Gruppen substituiert und somit für die hier vorgestellte Analyse wenig geeignet. Wir haben die Druck- und Temperaturabhängigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von (*E*)-1,3,8-Nonatrien (*E*)-10 zu *cis*- und *trans*-Bicyclo[4.3.0]non-2-en *cis*-12 und *trans*-12<sup>[19]</sup> untersucht und festgestellt, daß das Produktverhältnis (bei  $153.2^\circ\text{C}$ : *cis*-12: *trans*-12 = 74.8:25.2) nicht nennenswert druckabhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit der in der Gasphase bei neun Temperaturen zwischen  $195$  und  $280^\circ\text{C}$  ermittelten Geschwindigkeitskonstanten genügt den Arrhenius-Gleichungen (a) und (b), aus denen sich die angegebenen Aktivierungsparameter<sup>[20]</sup> ableiten lassen.

$$k(E-10 \rightarrow cis-12) = 9.12 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \exp[-(26.32 \pm 0.10) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \quad (\text{a})$$

$$238^\circ\text{C}: \Delta H^\ddagger = (25.30 \pm 0.09) \text{ kcal mol}^{-1} \\ \Delta S^\ddagger = -(25.18 \pm 0.19) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

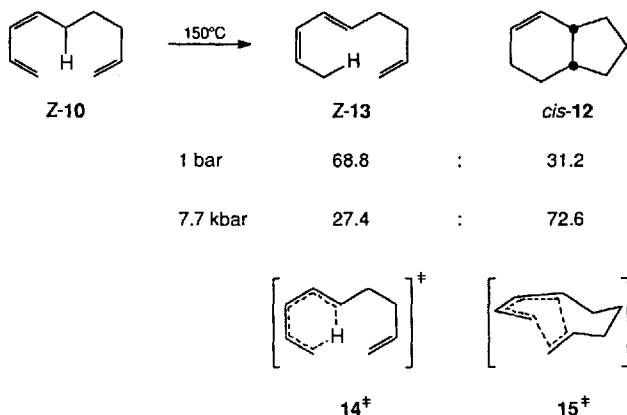
$$k(E-10 \rightarrow trans-12) = 1.70 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \exp[-(27.79 \pm 0.09) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \quad (\text{b})$$

$$238^\circ\text{C}: \Delta H^\ddagger = (26.77 \pm 0.09) \text{ kcal mol}^{-1} \\ \Delta S^\ddagger = -(23.93 \pm 0.17) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Das aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei  $153.2^\circ\text{C}$  in Lösung (Tabelle 1) ermittelte Aktivierungsvolumen beträgt für beide Reaktionen  $\Delta V^\ddagger = -24.8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  und ist damit etwa doppelt so groß wie das der Cope-Umlagerung und der Elektrocyclisierung. Daraus läßt sich extrapolieren, daß jeder im Übergangszustand zusätzlich gebildete Fünf- oder Sechsring ca.  $-10$  bis  $-12 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  zum Aktivierungsvolumen beiträgt. Das Aktivierungsvolumen lie-

fert somit eine wichtige Information über Übergangszustandsgeometrien.

Ein besonders instruktives Beispiel hierfür ist die Thermolyse von (Z)-1,3,8-Nonatrien (Z)-10<sup>[21]</sup>, bei der eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu *cis*-12 mit einer sigmatropen [1,5]-Wasserstoffverschiebung zum (1,5*E*, 7*Z*)-Nonatrien 13 konkurriert (Schema 3). Mit Hilfe von hohem Druck ist hier eine



Schema 3. Thermolyse von (Z)-10 zu (Z)-13 oder *cis*-12. Die Produktverhältnisse bei 1 bar und 7.7 kbar sind angegeben.

Selektivitätsumkehr möglich. Bei 150 °C und 1 bar findet bevorzugt die [1,5]-Wasserstoffverschiebung über den monocyclischen Übergangszustand 14 statt, bei 7.7 kbar dagegen die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion über den bicyclischen Übergangszustand 15.

Eingegangen am 28. Oktober,  
veränderte Fassung am 18. Dezember 1993 [Z 6464]

- [1] a) T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 407–489; b) R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *ibid.* **1989**, 89, 549–688; c) G. Jenner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, 81, 2437–2460.
- [2] In der Eyring-Theorie sind die Aktivierungsvolumina als Reaktionsvolumina von Übergangszuständen definiert ( $\Delta V^\ddagger = V^\ddagger - \sum V(\text{Edukte})$ ;  $V^\ddagger$ ,  $V$ : partielle Molvolumina von Übergangs- bzw. Grundzuständen).
- [3] a) F.-G. Klärner, *Chem. Unserer Zeit* **1989**, 23, 53–63; b) F.-G. Klärner, V. Ruster, B. Zimny, D. Hochstrate, *High Pressure Res.* **1991**, 7, 133–135.
- [4] C. A. Steward, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4815–4821; *ibid.* **1972**, 94, 635–637.
- [5] F.-G. Klärner, B. M. J. Dogan, O. Ermer, W. von E. Doering, M. P. Cohen, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 109–111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 108–110.
- [6] U. Deiters, F.-G. Klärner, B. Krawczyk, V. Ruster, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [7] Als van-der-Waals-Volumina werden die mit der Avogadro-Konstanten multiplizierten Eigenvolumina von Grund- und Übergangszuständen bezeichnet. Die Eigenvolumina lassen sich mit Hilfe des von U. Artschwager-Perl und D. Oebels entwickelten Computerprogramms MOLVOL unter Verwendung der aus Kraftfeld- oder quantenmechanischen Rechnungen erhaltenen kartesischen Koordinaten sowie der aus Röntgenstrukturanalysen abgeleiteten van-der-Waals-Radien  $r_w$  der verschiedenen Atomsorten berechnen ( $r_w(\text{C}) = 1.80 \text{ \AA}$ ,  $r_w(\text{H}) = 1.17 \text{ \AA}$ ). Eine Kopie des Programms MOLVOL ist auf Anfrage erhältlich. a) U. Artschwager-Perl, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1989**; b) Y. Yoshimura, J. Osugi, M. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 680–683; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5414–5418; d) T. Asano, W. J. le Noble, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **1973**, 43, 82–91.
- [8] W. R. Roth, H. W. Lennartz, W. von E. Doering, L. Birladeanu, C. A. Guyton, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1722–1732, zit. Lit.
- [9] K. Morokuma, W. T. Borden, D. A. Hrovat, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4474–4475; Übersicht: K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evansek, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 711–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 682–708.
- [10] C. Walling, M. Naiman, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2628–2632.
- [11] G. A. Stashina, E. N. Vasylytskaya, G. D. Gamalevich, B. S. El'yanov, E. P. Serebryakov, V. M. Zhulin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1986**, 329–334.

- [12] R. P. Lutz, S. Bernal, R. J. Boggio, R. O. Harris, M. W. McNicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3985–3990; R. P. Lutz, H. A. J. Berg, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3915–3916.
- [13] Die Geschwindigkeit der hier beschriebenen Umlagerungen wurde bei unterschiedlichen Drücken in einem thermostatisierbaren 7 kbar-Autoklaven (Temperaturkonstanz  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ) ermittelt. Mit einem Feindosierventil konnten aus den komprimierten Lösungen (ca. 10 mL) Proben von etwa 100  $\mu\text{L}$  entnommen werden, die mit HPLC oder GC analysiert wurden.
- [14] Die Untersuchung des Druckeffekts bei der Umlagerung von 2,5-Diphenylhexa-1,5-dien, für die ein 1,4-Diphenylcyclohexa-1,4-diyl als Intermediat angenommen wird [8], ist in Bearbeitung.
- [15] a) Die Temperaturabhängigkeit der in *n*-Hexan bei fünf Temperaturen zwischen 133 und 174 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  genügt den Arrhenius-Gleichungen, aus denen sich die folgenden Aktivierungsparameter ableiten lassen:  $k(\text{meso-3} \rightarrow (E,Z)\text{-6}) = 4.68 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \exp[-(28.54 \pm 0.33) \text{ kcal mol}^{-1}/RT]$ ; daraus folgen die Parameter (153.2 °C):  $\Delta H^\ddagger = (27.69 \pm 0.33) \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\ddagger = -(12.43 \pm 0.71) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .  $k(\text{meso-3} \rightarrow (E,E)\text{-6}) = 1.58 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \exp[-(29.85 \pm 0.30) \text{ kcal mol}^{-1}/RT]$ ; daraus folgen die Parameter (153.2 °C):  $\Delta H^\ddagger = (29.01 \pm 0.30) \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\ddagger = -(9.99 \pm 0.70) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die Aktivierungsenthalpien der Umlagerungen von *meso-3* in (E,Z)-6 und (E,E)-6 sind somit um 3.7 bzw. 5.0  $\text{kcal mol}^{-1}$  größer als die der Cope-Umlagerung von *rac-3* in (E,E)-6 ( $\Delta H^\ddagger = 24.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\ddagger = -12.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [12], was sicherlich auf die sterischen Effekte in den *cis*-konfigurierten Übergangszuständen zurückzuführen ist. Aus den Aktivierungsenthalpien und den mit dem Kraftfeld MM2ERW berechneten Bildungsenthalpien von *meso-3* und *rac-3* ( $\Delta H_f^\circ = 73.8$  bzw. 73.5  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) [8] lassen sich die Bildungsenthalpien der Übergangszustände der Reaktionen *meso-3*  $\rightarrow$  (E,Z)-6 ( $\Delta H_f^\circ = 101.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), *meso-3*  $\rightarrow$  (E,E)-6 ( $\Delta H_f^\circ = 102.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und *rac-3*  $\rightarrow$  (E,E)-6 ( $\Delta H_f^\circ = 97.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) berechnen. Die so ermittelten Bildungsenthalpien der Übergangszustände sind ausnahmslos um rund 12 bis 17  $\text{kcal mol}^{-1}$  niedriger als die ebenfalls mit dem MM2ERW-Kraftfeld berechneten Bildungsenthalpien der potentiellen Diradikal-Zwischenstufen *cis*- und *trans*-2,3-Diphenylcyclohexa-1,4-diyl (*cis*-Sessel:  $\Delta H_f^\circ = 118.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; verdrilltes *cis*-Boot (twist-boat [8]):  $\Delta H_f^\circ = 120.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; *trans*-Sessel:  $\Delta H_f^\circ = 113.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) oder der aus der Homolyse der Bindung zwischen C-3 und C-4 resultierenden freien Radikale ( $2 \times 1$ -Phenylallyl:  $\Delta H_f^\circ = 2 \times 57.2 = 114.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) [8]. Damit ist wenig wahrscheinlich, daß die Umlagerung *meso-3*  $\rightarrow$  (E,E)-6, wie von einem Gutachter vermutet, diradikalisch verläuft. b) W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1–9; c) W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *ibid.* **1991**, 124, 2499–2521. Wir danken Herrn Prof. Roth für die Überlassung des MM2ERW-Kraftfeldes.
- [16] E. M. Schulman, A. E. Merbach, M. Turin, R. Wedinger, W. J. le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3988–3991.
- [17] K. E. Lewis, H. Steiner, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3080–3092.
- [18] a) N. N. Isaacs, P. Van der Beske, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2147–2148; b) B. A. Keay, P. W. Dibble, *ibid.* **1989**, 30, 1045–1046; c) D. Hochstrate, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1992**; d) L. F. Tietze, C. Ott, K. Gerke, M. Buback, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1536–1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1485–1486.
- [19] a) K. N. Houk, Y. T. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2269–2272; b) Y. T. Lin, Dissertation, University of Pittsburgh, **1985**; c) F. K. Brown, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2297–2300.
- [20] Aus den Aktivierungsenthalpien der Reaktionen (E)-10  $\rightarrow$  *cis*-12 und (E)-10  $\rightarrow$  *trans*-12 sowie der mit dem Kraftfeld MM2ERW [15b, c] berechneten Bildungsenthalpie von (E)-10 ( $\Delta H_f^\circ = 25.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) lassen sich die Bildungsenthalpien der Übergangszustände zu  $\Delta H_f^\circ = 51.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  bzw. 53.0  $\text{kcal mol}^{-1}$  berechnen. Der Vergleich mit der ebenfalls mit dem MM2ERW-Kraftfeld berechneten Bildungsenthalpie der energetisch günstigsten, potentiellen Diradikal-Zwischenstufe Cyclonon-2-en-1,6-diyl ( $\Delta H_f^\circ = 67.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ergibt für die Übergangszustands-Resonanzenergie (TS-RE, Energy of Concert) Werte von etwa  $-16$  und  $-15 \text{ kcal mol}^{-1}$ , so daß es sich bei den beiden intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen sicherlich um pericyclische Prozesse handelt.
- [21] Aus einem Gemisch von (Z)- und (E)-10 (ca. 1:1), das durch die Wittig-Reaktion von (2-Propenyliden)triphenylphosphoran [22] mit 5-Hexenal [23] herstellbar ist, läßt sich isomerenreines (Z)-10 dadurch gewinnen, daß bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid (E)-10 selektiv im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion reagiert und sich nicht umgesetztes (Z)-10 von dem Diels-Alder-Addukt säulenchromatographisch abtrennen läßt.
- [22] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318–1330.
- [23] D. F. Taber, J. C. Amedio, Jr., K. Raman, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2984–2990.